

Caracterização química da polpa e do óleo do marolo (*Annona coriaceae*)

Tânia da S. Agostini¹, Heloisa M. Cecchi², y Daniel Barrera-Arellano³

Laboratório de Oleos e Gorduras. Fac. de Eng. de Alimentos (FEA) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
Campinas-SP- Brasil.

RESUMO. O marolo (*Annona coriaceae*) é uma espécie pertencente à família *Annonaceae*, cuja distribuição na América do Sul acompanha a zona tropical, sendo nativo em regiões do cerrado brasileiro (Minas Gerais, Goiás e Distrito Federal). Apesar da tendência de extinção, em função de desmatamentos e da substituição dos pés por culturas de grande extensão de terra, as frutas são bastante consumidas pela população local e comercializadas em feiras e beiras de estrada. Entretanto a literatura ainda não oferece nenhum dado da composição química destas frutas. Neste sentido foi feita a determinação da composição centesimal e do teor de vitamina C, vitamina A, e taninos na polpa do marolo amarelo, além da determinação das características físico-químicas do óleo das sementes. As determinações foram feitas em 5 lotes de frutas provenientes da região de Alfenas, sul de Minas Gerais (safra de 1992). Encontrou-se uma composição média de 77% de umidade, 13% de açúcares totais e 11% de açúcares redutores, 1% de proteína bruta, 3% de lipídeos, 5% de fibra e 1% de resíduos mineral fixo. Os teores de vitamina C e A foram 8,2 mg/100g e 117,5 RE/100g, respectivamente e o teor de tanino foi 245 mg/100g. O marolo apresentou, portanto, teores elevados em fibras e lipídeos quando comparados com a maioria das polpas de outras frutas. O teor de vitamina C foi equivalente aos encontrados em abacate, abacaxi e melancia, e o valor de vitamina A equivalente aos encontrados em mamão, pêssego, goiaba e várias outras frutas tropicais. A semente contém 45% de óleo em base seca. A composição e as características físico-químicas mostram que é possível produzir um óleo de boa qualidade, com grande potencial para o mercado de óleos finos, mas a presença de alcalóides precisa ser melhor estudada. A eliminação destes compostos poderia ser experimentada pelo refino ou extração com prensas contínuas. Os resultados valorizam a boa qualidade devendo estimular a preservação e até o cultivo da espécie.

SUMMARY. Chemical characterization of the oil and pulp of marolo (*Annona coriaceae*). Belonging to the *Annonaceae* family, marolo (*Annona coriaceae*) is a native species of the Brazilian «cerrado» region (Minas Gerais, Goiás and Distrito Federal) and can be found in South American tropical zones. Its fruits are highly consumed by local people and commercialized in markets or street stalls. There is, however, a tendency for the extinction of marolo due to deforestation and the large scale plantation of monocultures instead of native plants. The literature still offers no data on the chemical composition of the proximate composition and vitamin C, A and tannin contents were carried out on the yellow marolo pulp as well as the determination of the physico-chemical characteristics of the seed oil. Five batches of fruit from the Alfenas region -south of Minas Gerais State- were analysed in this work and their average composition were: humidity 77%, total sugar 15%, reducing sugar 11%, crude protein 1%, lipids 3%, fiber 5% and fixed mineral residue 1%. The contents of vitamin C and A were 8.2 mg/100g and 117.5 RE/100g, respectively, and the tannin content was 245 mg/100 g. The results showed high fiber and lipid contents of marolo pulp in comparison with many other tropical fruit pulps. The vitamin C contents were equivalent to those found in avocado, pineapple and watermelon, while the vitamin A contents were equivalent to papaya, peach, guava and several other tropical fruits. Marolo seed contains 45% of oil on a dry basis. Its composition and physico-chemical characteristics showed the possibility of producing a good quality oil, with great potential for the fine oil market. However the presence of alkaloids in the oil needs to be further studied. Their elimination could be done by refining or extraction in a continuous press. The results exalt the high quality of marolo pulp, showing that the preservation of native species should be stimulated.

1 Aluna de Pós graduação - doutoramento em Ciências de Alimentos

2 Profa. Doutora Dep. de Ciências de Alimentos-FEA/UNICAMP.

3 Prof. Doutor Dep. de Tecnologia de Alimentos-FEA/UNICAMP.

INTRODUÇÃO

O marolo é uma espécie pertencente à família *Annonaceae* que possui cerca de 56 gêneros, sendo 12 deles representados no Brasil. Sua distribuição acompanha a zona tropical. Entre os gêneros encontrados na América do Sul, a *Annona* é representada por algumas espécies frutíferas, como *A. reticulata*, *A. classiflora* (pinha, araticum liso), *A. coriaceae* (marolo) (1). O fruto é de infrutescência baciforme, mágnio, edulo com muitas sementes obovóides, achatadas como 20 a 27 mm de comprimento por 10 a 13 mm de largura de cor parda. A polpa é amarelada, de cheiro forte, e de sabor muito acentuado. Floresce de dezembro a janeiro e frutifica de março a abril (1). Almeida et al (2) argumentam que, embora a planta apresente baixa produção de frutas, estas podem pesar em média até 2 kg com rendimento de polpa em torno de 50%.

No Brasil, o marolo ocorre em áreas do cerrado (Minas Gerais, Goiás e Distrito Federal). Existem três variedades popularmente conhecidas como marolo vermelho, amarelo e branco, que provavelmente estão relacionadas com a composição e o teor de carotenóides. O vermelho encontra-se em extinção no sul do Estado de Minas Gerais, apesar de ser conhecido como a mais saboroso. As frutas são consumidos ao natural pela população local e comercializados em feiras e beiras de estrada. É usado também no preparo de sorvetes, refrescos, doces, geléias e licores. No entanto, verifica-se uma queda acentuada na colheita e no consumo destas frutas devido à substituição dos pés, que são nativos, por culturas de grande extensão de terra.

A água é o componente mais abundante das frutas, podendo chegar a representar até 96% do seu peso total. A maior parte do extrato seco das frutas é composto por carboidratos juntamente com quantidades menores de proteínas e gorduras (3). Existem também, ainda que em menores quantidades, outros compostos orgânicos e uma ampla gama de elementos minerais procedentes do solo. Muitos destes componentes minoritários podem desempenhar um papel de máxima importância sobre as propriedades das frutas (cor, sabor, valor nutritivo) e, em alguns casos, sobre a textura (4). A procura de óleos e gorduras com alta qualidade para fins alimentícios tem sido cada vez maior. Geralmente são muito aromáticos e de excelente paladar. Considerando a composição em ácidos graxos, os monoinsaturados despertam um interesse crescente no desenvolvimento de produtos onde a estabilidade oxidativa e o valor nutricional são preocupações constantes (5).

O meio científico pode e deve colaborar no sentido de determinar e avaliar a qualidade nutricional, tecnológica, agrícola e econômica, estimulando a preservação e, quem sabe, até o cultivo destas espécies. Neste sentido, este trabalho pretendeu fazer alguns estudos preliminares para ajudar a esclarecer a composição e o potencial de utilização do marolo (6). O objetivo é a determinação da composição centesimal, do teor de vitamina C, de vitamina A e tanino na polpa e um

estudo da composição e das características físico-químicas do óleo das sementes de marolo.

MATERIAL E METODOS

Amostragem e preparo das amostras: As sementes (safra de 1991) e as frutas (safra de 1992) de marolo amarelo, *Annona coriaceae*, foram colhidas na região de Alfenas, sul de Minas Gerais. As frutas *in natura* foram obtidas em feiras livres e mercados locais. As sementes foram obtidas em confeitarias e sorveterias onde, após o aproveitamento da polpa, são descartadas. A amostragem foi feita de maneira aleatória nos pontos de venda, em quantidades variáveis.

As amostras de polpa *in natura* foram analisadas em 5 lotes, sendo cada lote composto por quatro frutas maduras e bem formadas. A polpa (constituindo até 50% da fruta) foi separada manualmente das sementes (cerca de 15%) e da casca e, em seguida, homogeneizada em multiprocessador. Deste homogeneizado foram retiradas as quantidades necessárias para as várias análises químicas, feitas em duplicata. Aproximadamente 2 kg de sementes de marolo foram utilizadas no extração do óleo em escala semi-piloto (Fig. 1). Após a separação manual da amêndoa foi feita uma secagem em estufa a vácuo, seguida de moagem. A extração do óleo foi feita com hexano e a remoção do solvente por evaporação a vácuo.

Análises químicas de polpa do marolo (*Annona coriaceae*):

- **pH**
Determinação direta em pHmetro, segundo a A.O.A.C. 981.12 (7).
- **Brix**
Método refratométrico segundo a A.O.A.C. 932.12 (7)
- **Umidade**
Determinação em estufa à 105 °C até peso constante, segundo a A.O.A.C. 920.151 (7).
- **Açúcares redutores e totais**
Método volumétrico geral de Lane-Eynon, segundo A.O.A.C. 31.035 (8).
- **Proteína bruta**
Determinação pelo método de Kjeldahl, segundo a A.O.A.C. 920.152 (7).
- **Extrato etéreo**
Determinação pelo método de Gold-Fish, segundo a A.O.A.C. 7.056 (8).
- **Fibra por detergente neutro (FDN)**
Determinação direta em mufla a 525 °C, segundo a A.O.A.C. 940.26 (7).
- **Vitamina C**
Determinação pelo método titulométrico como o 2,6-Diclorofenolindofenol, segundo a A.O.A.C. 967.21 (7)
- **Tanino**
Determinação pelo método espectrofotométrico com o reagente de Folin-Denis, segundo a A.O.A.C. 952.03 (7).

Vitamina A

O valor de vitamina A foi calculado a partir da atividade pró-vitáminica de cada carotenóide precursor, tabelada por Bauernfeind (10). Para os isômeros cis do β-caroteno foram utilizados os valores de biopotência obtidos por Deuel (11, 12) e Sweeney e Marsh (13). Os valores foram expressos em Retinol Equivalente por 100 gramas (RE/100g).

Caracterização do óleo

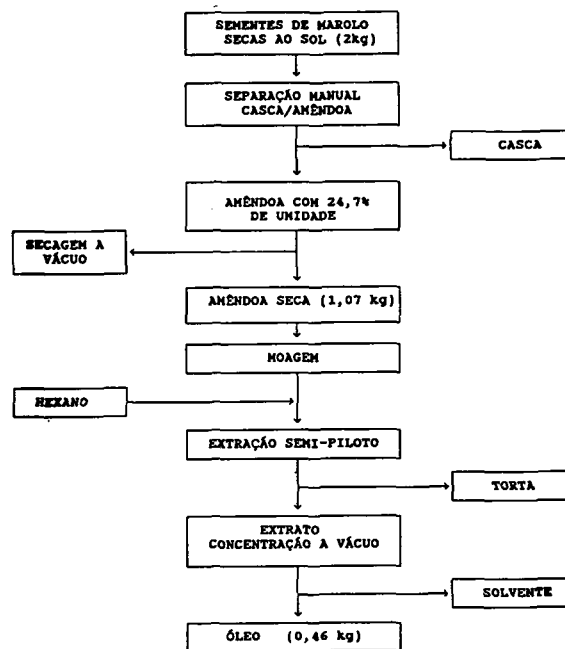
- Determinação das características físicas e químicas do óleo da semente, segundo métodos da A.O.C.S. (14).
 - Teor de ácidos graxos livres (como % de ácido oléico), método Ca 5a-40.
 - Índice de peróxidos - método Cd 8-53.
 - Índice de iodo - método Cd 1-25.
 - Índice de saponificação - método Cd 3-25.
 - Fósforo - método Ca 12-55.
 - Índice de refração - método Cc 7-25.
 - Cor - método Cc 13b - 45.
 - Densidade - método Cc 10a - 25
 - Viscosidade - Determinação direta em viscosímetro Haake, segundo DGF Einheitsmethoden, parte C, Fette C IV 7 (52), (15).
- Determinação da composição em ácidos graxos, método da A.O.C.S. Ce 1-62 (1988), a partir dos ésteres metílicos do óleo da polpa (extraído por solvente) e da semente do marolo (Figura 1), segundo método de Hartman e Lago (16).
 Na separação dos ácidos graxos foi utilizado um cromatógrafo à gas Perkin-Elmer Sigma 3B, acoplado a um integrador Perkin Elmer LCI-100. As análises foram desenvolvidas nas seguintes condições:
 - Temperatura da coluna (Silar 10C): 175 °C
 - Temperatura do detector (FID): 225 °C
 - Temperatura do injetor: 225 °C
 - Fluxo de nitrogênio: 25 mL/min.
 - Volume de injeção: 1 a 3 µL.

A identificação foi feita por comparação dos tempos de retenção dos compostos da amostra com padrões de ésteres de ácidos graxos (standar NU check - Prep. Inc.).
 A quantificação foi feita por normalização interna obtendo-se a percentagem de cada composto pela relação da área individual e área total dos picos calculados pelo integrador.

- Determinação qualitativa de alcalóides na torta, no óleo e na semente do marolo, segundo método de Tyihak (17).

FIGURA 1

Fluxograma da obtenção do óleo da semente de marolo em escala semi-piloto



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados das análises físico-químicas da polpa do marolo. Os carboidratos constituem a maior parte do extrato seco. Os monossacarídeos, assim como ocorre com a maioria das frutas, apresentam-se mais abundantes que os açúcares não redutores. O teor de lipídeos da polpa do marolo pode ser considerado alto se comparado com a maioria das outras frutas que, geralmente, apresentam teor inferior a 1 %. Entretanto a fruta somou apenas 83 cal/100 g de polpa. O conteúdo em fibras também é elevado.

TABELA 1
 DETERMINAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS DA POLPA DE MAROLO AMARELO (BASE ÚMIDA)

	Média
°Brix	19±2
pH	4.70±0,01
Umidade (%)	76.9±0,3
Açúcares totais (%)	12.8±0,1
Açúcares redutores (%)	11.3±0,2
Proteínas (%)	1.11±0,02
Lipídeos (%)	3.0±0,1
Cinzas (mg/100g)	728±11
Fibras - FDN (%)	5.2±0,4
Tanino (mg/100g)	245±8
Vitamina A (RE/100g)	83±3
Vitamina C (mg/100g)	8.2±0,2

O conteúdo médio de tanino (compostos fenólicos) na polpa do marolo em bom estado de maturação, provavelmente é o responsável por um sabor adstringente residual. Outras frutas, como a banana (*Musa sapientum*) e o caju (*Anacardium occidentale*) também apresentam estes compostos (em torno de 300 mg/100g na polpa de caju em início de maturação), que podem ser reduzidos antes do consumo ou durante o processamento (18).

O valor de vitamina A no marolo amarelo equivale ao encontrado no mamão (*Carica papaya*), no pêssego (*Prunus persica*), na goiaba (*Psidium guajava*) e em várias outras frutas tropicais amplamente consumidas. O teor de vitamina C é relativamente baixo na fruta in natura.

A semente de marolo possui um teor relativamente elevado de óleo: 45,4±0,4% do peso seco (24,7±0,2% de umidade), o que permite, inclusive, extração por prensa contínua (Expeller). O processo de extração com solvente, em escala semi-piloto, apresentou um rendimento de 95%. O aroma do óleo é característico e agradável, provavelmente devido à presença de terpenos (19, 20). Possui coloração amarelada atraente que provavelmente está relacionada com a presença de carotenóides.

A Tabela 2 mostra as características físicas e químicas do óleo da semente.

TABELA 2
DETERMINAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ÓLEO DA SEMENTE DE MAROLO

	Média
Teor de ácidos graxos livres (como ácido oléico, %)	0.17±0.01
Índice de peróxidos (mEq/1000g)	2.70±0.04
Índice de iodo	109.79±0.25
Índice de saponificação	180.31±0.82
Fósforo (mg/kg/	151.32±1.90
Viscosidade ² (mPa.s 40°C)	32.62±0.01
Densidade (40 °C)	0.904
Índice de refração (39,5 °C)	1.40298
Índice de iodo calculado	110.73
Cor	10Y 1.2R 0.3B

O baixo índice de acidez mostra um óleo de boa qualidade. O índice de peróxido, embora tenha apresentado resultados aceitáveis, pode ter sido influenciado por exposições relativamente longas do óleo à temperaturas ligeiramente elevadas, com o intuito de eliminar um possível teor residual de água.

O índice de saponificação obtido mostra-se coerente com a composição dos ácidos graxos (Tabela 3). O índice de iodo apresenta um óleo com insaturação intermediária, em cuja composição predominam os glicerídeos derivados do ácido oléico e linoléico.

TABELA 3
COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS (%), DO ÓLEO DA POLPA E DA SEMENTE DE MAROLO E COMPARAÇÃO COM ÓLEOS DE AMENDOIM (*ARECHIS HYPOGAEA*) E OLIVA (*OLEA EUROPEA*, ITÁLIA)

Ácidos graxos	Óleo da semente de marolo	Amendoim ¹ de marolo	Óleo da polpa	Oliva ¹
Láurico (C12:0)	—	—	2.9	—
Mirístico (C14:0)	0.1	—	1.9	—
Miristoléico (C14:1)	traços	—	0.1	—
Palmítico (C16:0)	8.1	11	9.5	12
Palmitoléico (C16:0)	0.3	—	0.2	7
Estearíco (C18:0)	5.6	3.9	4.2	2.8
Oléico (C18:1)	49.5	53.5	76.0	73
Linoléico (C18:2)	33.5	29	1.4	9.3
Linolênico (C18:3)	1.7	0.5	3.2	0.8
Araquídico (C20:0)	0.8	—	0.2	—
Não identificado	0.2	—	0.2	—
Saturados	14.6	15.5	18.7	14.8
Insaturados	85.0	83.5	80.9	84.8

¹ Segundo Gunstone *et alii*, 22

O teor de fósforo no óleo bruto revela a presença de quantidades razoáveis de fosfolipídeos que podem ser eliminados pela degomagem. A densidade, a viscosidade e o índice de refração correspondem às características naturais referentes à composição do óleo. A Tabela 3 mostra a composição química referente aos ácidos graxos do óleo da semente e da polpa do marolo. Com 50 % de ácido oléico e 34 % de ácido linoléico, o óleo da semente apresenta uma composição similar ao óleo de amendoim. Foi observado, também, uma estreita semelhança entre o óleo da semente de marolo e os óleos de semente de araticum da arêa e graviola, estudados por Ngiefu *et alii* (21) no Zaire. A composição e as características físicas e químicas obtidas mostram que é possível produzir um óleo de boa qualidade, com grande potencial no mercado de óleos finos. No entanto, a presença de alcalóides ainda precisa ser melhor estudada. A eliminação destes compostos poderia ser experimentada pelo refinamento ou extração por prensagem contínua.

A torta resultante da extração do óleo com certeza não deverá ser utilizada no preparo de rações para alimentação animal. Isto se deve a presença de alcalóides, cuja eliminação provavelmente não resultaria em um produto economicamente competitivo no mercado. Entretanto o alto teor de minerais (4,8 % de cinzas - 360 mg/100 g de fósforo) e de nitrogênio total (6 %) podem estimular a sua utilização como adubo orgânico.

A polpa apresenta um pequeno potencial oleífero comparado com a semente. O alto teor de umidade constitui um dos obstáculos à sua exploração industrial, pois favorece a hidrólise do óleo além de dificultar a sua extração. Entretanto existe

uma similaridade entre os óleos da polpa de marolo e de oliva, sobretudo quanto ao teor de ácido oléico. Mas a presença de aproximadamente 3% de ácido linolênico no óleo da polpa de marolo representa uma diferença marcante do ponto de vista tecnológico e de conservação.

Portanto, o marolo apresenta teores elevados em fibras e lipídeos quando comparados com a maioria das outras frutas. O teor de vitamina C foi baixo, mas equivalente ao encontrado em abacate, abacaxi e melancia, e o valor de vitamina A considerado médio, foi equivalente ao encontrado em mamão, pêssago, goiaba e várias outras frutas tropicais amplamente consumidas.

A semente de marolo possui um teor relativamente elevado de óleo o que permite, inclusive, extração por prensa contínua. Na polpa, este teor é insuficiente para permitir a extração em escala industrial. Os resultados valorizam a boa qualidade devendo estimular a preservação e até o cultivo da espécie.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos, através do convênio 4.2.90.0017.00.

REFERÊNCIAS

1. Ferreira M.B. Frutos comestíveis do Distrito Federal - III Piqui, Mangabá, Marolo e Mamãozinho. *Cerrado*, 5 (20): 22-25. 1973.
2. Almeida P.A., Silva J.A. & Ribeiro, J.F. Aproveitamento Alimentar de Espécies Nativas dos Cerrados: Araticum, baru, cagaita e jatobá. In: Planaltina. Brasília, EMBRAPA CPAC. p.10-21. 1987.
3. Agostini T.S. Composição dos carotenóides na polpa in natura e em produtos de preparo caseiro e caracterização da polpa e do óleo em marolo (*Annona coriaceae*). Tese de Mestrado - Fac. de Eng. de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. p.99. 1993.
4. Whiting G.C. Constituents of fruits - sugars. In: Hulme, Londres, Academic Press. p.1-27. 1970.
5. Duckworth R.B. Frutas y verduras. Zaragoza, Editorial Acribia p.304. 1968
6. Anon. Monounsaturates sales grow. *INFORM (AOCS)*, 3(6):666-686, 1992.
7. Official Methods of Analysis. The Association of Official Analytical Chemists. AOAC, Washington D.C., U.S.A. 15th ed. 1990.
8. Horwitz W (ed). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC, Washington D.C., U.S.A. 13th ed. p.1018. 1980.
9. van Soest P.J. & Wine R.H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds IV Determination of Plant Cell-Wall constituents. *J. AOAC*, 50:50-55. 1967.
10. Bauernfeind J.C. Carotenoid Vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. *J. Agr. Food Chem.* 20(3):456-473. 1972.
11. Deuel H.J., Johnston C., Meserve E.R., Polgar A. & Zechmeister L. Stereochemical configuration and provitamin A activity IV. Neo- α -carotene B and Neo- β -carotene B. *Arch. Biochem.*, 7:247-255. 1945.
12. Deuel H.J., Johnston C., Zimmer E., Polgar A. & Zechmeister L. Stereochemical configuration and provitamin A activity I. All-trans- β -carotene and Neo- β -carotene U. *Arch. Biochem.* 5:107. 1944.
13. Sweeney J.P. & Marsh A.C. Liver storage of vitamin A in rats fed carotene stereoisomers. *J. Nutr.* 103:20-25. 1973.
14. American Oil Chemists Society. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society. Chicago. 3th ed. 1988.
15. Deutsche Einheitsmethoden Zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und Verwandten Stoffen. dGF - Einheitsmethoden. Parte C- Fette. Germany. 1984.
16. Hartman L. & Lago R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.* 22(8):475-476, 1973.
17. Tyihak E. Eine neue spezifische Farbreaktion zum papier- und dunnschicht chromatographischen Nachweis des Adenins. *J. Chrom.* 14:125. 1964.
18. Menezes H.C. & Draeta I.S. Bioquímica das frutas tropicais. Frutas Tropicais 10, Aspectos Toxicológicos. ITAL, 1980.
19. Ferrari M., Pelizzoni F. & Ferrari G. New Diterpenoids with clerodane skeleton. *Phytochemistry* 10:3267-3269. 1971.
20. Mussini F.O. & Ferrari G. Constituents of *Annona coriacea*. The structure of a new diterpenoid. *J. Chem Soc. Perkin Trans.* 1(21):2551-2557. 1973.
21. NGiefu c.k., Paquot C. & Vieux A. Les plantes à huile du Zaire II. -Families Botaniques Fournissant des Huiles d'insaturation Moyenne. *Oléagineux*, 31(2):545-547. 1976.
22. Gunstone F.P., Harwood J.L. & Padley F.B. *The Lipid Handbook*. Londres, Chapman and Hall. p571. 1986.

Recibido: 14-06-1994

Aceptado: 03-02-1995